

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

5

(11)Publication number : 03-181952

(43)Date of publication of application : 07.08.1991

(51)Int.Cl.

G03G 9/083

(21)Application number : 01-320484

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 12.12.1989

(72)Inventor : TANIGAWA HIROHIDE

(54) MAGNETIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To allow the uniform coating of the surface of a toner carrier with a magnetic toner in any environment by specifying the volume average grain size of the toner within a 4 to 7 μ m and determining the number distribution and triboelectrostatic quantity of the magnetic toner particles so as to satisfy specific conditions. CONSTITUTION: The volume average grain size is within the 4 to 7 μ m range and the number distribution and triboelectrostatic quantity of the magnetic toner particles are so determined as to satisfy equation I. In the equation I, A which is the real number 20 A 35 denotes the fluctuation coefft. $S/D'1 \times 100$ of the number distribution; S denotes the standard deviation of the number distribution of the magnetic toner; D'1 denotes a number average grain size μ m; -Q denotes the triboelectrostatic quantity (μ c/g) with the iron powder carrier. The magnetic toner which effects sleeve coating even under low humidity or even if any developing sleeve is used or even with a developing device rotating at a high speed is obtd. in this way.

$$-0.1(\mu\text{c/g}) \leq A - 2(\mu\text{c/g}) \leq Q(\mu\text{c/g})$$

$$Q = 0.1(\mu\text{c/g}) \quad A = 20(\mu\text{c/g})$$

I

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-181952

⑬ Int. Cl.⁵
G 03 G 9/083

識別記号 庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)8月7日

7144-2H G 03 G 9/08 1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全18頁)

⑮ 発明の名称 磁性トナー

⑯ 特 願 平1-320484

⑰ 出 願 平1(1989)12月12日

⑱ 発 明 者 谷 川 博 英 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

磁性トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 結着樹脂及び磁性粉を少なくとも有する磁性トナーにおいて、体積平均粒径で4～7 μ mの範囲内にあり、磁性トナー粒子の個数分布と摩擦帯電量が下記一般式(1)を満たすことを特徴とする磁性トナー。

$$-0.1(\mu\text{C/g}) \leq A - 2(\mu\text{C/g}) \leq -Q(\mu\text{C/g}) \\ \geq -0.1(\mu\text{C/g}) \leq A - 20(\mu\text{C/g}) \quad \dots (1)$$

ただし、 $20 \leq A \leq 35$ なる実数を示し、

Aは個数分布の変動係数 $S/\bar{D}_1 \times 100$ を示し、
Sは磁性トナーの個数分布の標準偏差を示し、

\bar{D}_1 は個数平均粒径を示し(μ m)、

-Qは鉄粉キャリアとの摩擦帯電量を示す($\mu\text{C/g}$)。

(2) 酸化物微粉末が、磁性トナー粒子100重量部

に対し0.1～8重量部にて外添混合されていることを特徴とする請求項(1)に記載の磁性トナー。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法、静電印刷法及び静電記録法などにおいて形成される静電荷潜像を現像する磁性トナーに関する。

〔従来の技術〕

従来一成分磁性トナーを使用する現像方法としては、米国特許第3,809,258号明細書等の開示されている導電性磁性トナーによる現像方法が知られており、また広く用いられている。

しかし、かかる現像方法においては、トナーは本質的に導電性であることが必要であり、導電性トナーは潜像保持体上のトナー像を最終画像支持部材(例えば普通紙等)に電界を利用して転写することが(その原因は十分に解明されていないのであるが)困難であった。

本出願人は、先に従来の一成分磁性トナーによる現像方法の、かかる問題点を解消する新規な現

像方法を提案した（例えば特開昭55-18656号公報及び特開昭55-18659号公報）。これは内部に磁石を有する円筒状のトナー担持体上に絶縁性磁性トナーを均一に塗布し、これを潜像保持体に接触させることなく対向せしめ、現像するものである。トナー担持体上にトナー層を形成する方法としては、トナー容器出口に塗布用のブレードを用いる方法があり、例えば第1図に示すものは、トナー担持体2に内装された固定磁石4の1つの磁極N1に対向する位置に、磁性体より成るブレード1aを設け、該磁極と磁性体ブレード間の磁力線に沿ってトナーを塗布させ、これをブレード先端のエッジ部で切ることににより磁力の作用を利用して、トナー層の厚みを規制するものである（例えば特開昭54-43037号公報参照）。

これを現像時に、トナー担持体と潜像保持体の基盤導体との間に低周波交番電圧を印加し、トナーをトナー担持体と潜像保持体の間で往復運動させることにより良好な現像を行うことができる。この現像方法でトナーは絶縁体であるため静

電気の転写が容易である。

第1図において、7はトナー10を収容した現像器、9は電子写真に於ける感光ドラム、静電記録に於ける絶縁性ドラム等の潜像保持体（以下感光体或いは感光ドラムという）である。

かかる現像方法において、課題④：磁性トナーをトナー担持体上に均一にトナーコートさせる事、課題⑤：磁性トナー中の成分によるトナー担持体表面への汚染を防止または、低減させる事、が極めて重要である。しかしながら、課題④と課題⑤は相対立する関係にあり、両者を両立して解決することは困難である。

すなわち、課題④において、磁性トナーをトナー担持体上に均一にトナーコートさせる方法として、本出願人は、実用上長期にわたり、均一なトナーコート層を、トナー担持体上に安定して形成し得る現像装置を提案した（特開昭57-66455号公報）。これは第1図中、トナー担持体として、該表面を不定形粒子によるサンドブラスト処理により、特定の凹凸状態の凹凸粗面となしたものを

3

用いることにより、そのトナー担持体表面に一樣均一なムラのない、長期に渡って常に、良好なトナーコート状態を維持する事が出来る優れた現像装置である。その目的とする表面は、ステンレス製円筒状トナー担持体の表面が全域にわたって、微細な無数の切り込み或いは突起がランダムな方向に構成されている態様のものである。

しかしながら、かかる特定の表面状態を有するトナー担持体を用いる現像装置では、適用する磁性トナーによっては、トナーまたはトナー中の成分が、該表面に付着しやすく、そのため、いわゆるトナー担持体表面への汚染が起こり、その結果、初期画像の濃度低下、更に耐久によってその汚染が進行した場合、トナー担持体の回転周期で、画像白ヌケが発生しやすい傾向がある。これは、トナー中の成分が、トナー担持体表面の凸部の斜面及び凹部に付着する為、磁性トナー粒子の帯電不良が生じ、トナー層の電荷量が低下によって生ずるものである。

一般に、磁性トナー中の成分は、結着樹脂、磁

4

性体、荷電制御剤、離型剤等の材料から成る。トナー担持体表面への汚染を防止する様に、材料の設計がなされるが、そのため、極めて材料の選択が制約されるのが現状である。

課題⑤において、磁性トナー担持体への汚染を防止あるいは、低減させる方法として、課題④の逆の傾向として容易に推察出来るが、事実としても、トナー担持体の表面をより平滑にする方法が良いのが明らかであった。しかし、かかる方法では、磁性トナーの体積平均粒径が $12\mu\text{m}$ 以上であるとトナーコートが不均一になり易く顕微鏡像にムラを生じ良好な画像は望めない場合も、実験上見出された。このトナーコートムラを生ずる現象を、現像装置の空回転によって詳しく観察すると次のことが知見された。

空回転初期において、原因としては不明であるが、トナー担持体表面が平滑であると、トナーコート層が過剰に厚くなり、徐々にブレード1aでトナー厚を規制するとき、ブレード1aの感光体9側（第2図のA部）にトナーがはみ出し、第

5

6

2 図に拡大断面図として示すように、A 部にトナー溜り 10a を生ずる。そしてそのトナー溜りがある限界量に達すると、スリーブ 2 の搬送力に打ち負けスリーブ上へと転移し、3a' のような塗布ムラを生ずる。一様にコーティングされたトナー層 3 に 3a' のようなトナー塊があるとこれが画像上にムラとなって現われる。そのムラは濃度の濃いムラ、ムラ状のカブリ等である。トナー塗布ムラ 3a' の形状は矩形的斑点模様・波形的斑点模様・波形模様等があることが判った。

以上の様に、従来の現像方法では、課題⑧と課題⑨の両者を同時に解決する事が極めて困難であった。

さらに低湿下やトナー担持体の周速が速くなる機械ではこれらの傾向が顕著なものとなる。

[発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、上述のごとき現像方法において、磁性トナーをトナー担持体上に均一にトナーコートさせることを、いかなる環境下でも、高速機でも、長期にわたり解決した磁性トナーを提供

することにある。

更に本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性、階調性に極めて優れ、カブリがなく鮮明な高画質の画像が長期にわたって得られる磁性トナーを提供することにある。

[課題を解決するための手段及び作用]

本発明は結着樹脂及び磁性粉を少なくとも有する磁性トナーにおいて、体積平均粒径で $4 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、磁性トナー粒子の個数分布と摩擦帯電量が下記一般式(1)を満たすことを特徴とする磁性トナーに関する。

$$-0.1(\mu\text{c/g}) \leq A - 2(\mu\text{c/g}) \leq -Q(\mu\text{c/g}) \\ \geq -0.1(\mu\text{c/g}) \leq A - 20(\mu\text{c/g}) \quad \dots (1)$$

ただし、 $20 \leq A \leq 35$ なる実数を示し、

A は個数分布の変動係数 $S/\bar{D}_1 \times 100$ を示し、
S は磁性トナーの個数分布の標準偏差を示し、

\bar{D}_1 は個数平均粒径を示し (μm)、

-Q は鉄粉キャリアとの摩擦帯電量を示す ($\mu\text{c/g}$)。

従来より磁性トナーは、トナー担持体においては、その表面が平滑あるいは複数の球状痕跡窪みによる特定の凹凸を形成している場合には、該表面にトナー成分が付着しにくくなり、長期にわたって汚染の防止または低減することができるとトナー担持体の帯電付与能力の低下がなく、常に磁性トナーを効率的に帯電させることができる。しかし、上記トナー担持体は、磁性トナーをトナー担持体に均一にトナーコートさせる性能としては、不定形粒子によるサンドブラスト処理による微細な無数の切り込みあるいは突起がランダムな方向にある凹凸表面を有するトナー担持体と比較すると特定条件下で若干劣る。例えば、帯電能力が大きい磁性トナーを低湿下で高速機に適用した場合などは、トナー担持体の帯電付与能力が大きい為、磁性トナーの帯電量が大きくなり、トナー担持体への鎮映力が大きくなるとともに磁性トナーの凝集力も大きくなり、トナー担持体上に磁性トナーの凝集体が発生し、トナーコートムラが発生する原因となる。

一方、本発明の磁性トナーにおいては、体積平均粒径が $4 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲内で、特定の粒度分布を有し、適度な帯電量であればいかなるトナー担持体を用いても、トナーコート層が過剰に厚くなる事が防止され、従ってトナーコートムラが発生せず長期にわたって、均一にトナーコートさせることができる。

その結果、画像濃度が高く、特に解像力、細線再現性、階調性に優れ、カブリがなく鮮明で高画質な画像が長期にわたって得ることができる。

以下本発明について具体的に説明する。また、トナー担持体を以下スリーブと称する。

本発明中の磁性トナーを担持するスリーブは、複数の球状痕跡窪みによる特定の凹凸を形成した表面、平滑、又は突起がランダムな方向にある凹凸表面を有するもののいずれでも使用できるが、特定の凹凸を形成した表面を有するものが好ましく、その表面状態を得る方法としては、定形粒子によるブラスト処理方法が使用出来る。定形粒子としては、例えば、特定の粒径を有するステンレ

ス、アルミニウム、鋼鉄、ニッケル、真鍮等の金属からなる各種剛体球またはセラミック、プラスチック、ガラスビーズ等の各種剛体球を使用することができる。特定の粒径を有する定形粒子を用いて、スリーブ表面をブラスト処理することにより、ほぼ同一の直径Rの複数の球状痕跡窪みを形成することができる。

また、スリーブ表面の複数の球状痕跡窪みの直径Rは20~250 μm が特に好ましく、直径Rが20 μm 未満であると、磁性トナー中の成分による、汚染を増す傾向にあり、逆に直径Rが250 μm を超えると、スリーブ上のトナーコート均一性が低下する傾向がある。従って、スリーブ表面のブラスト処理時に使用する定形粒子も、直径が20~250 μm のものが良い。また、本発明において、スリーブ表面の凹凸のピッチP及び表面粗さdは、スリーブの表面を微小表面粗さ計（発売元、テイラーホブソン社、小坂研究所等）を使用して測定し、表面粗さdは、JIS 10点平均あらさ(RZ)「JIS B 0601」によるものである。

1 1

界が集中して画像に乱れを生じる傾向にあり、逆にdが0.1 μm 未満であると、スリーブ上のトナーコート均一性が低下する傾向にある。

定形粒子によるブラスト処理は、予め、不定形粒子によるブラスト処理を行った表面に行ってもよい。この場合、定形ブラスト粒子が不定形ブラスト粒子より大きいことが好ましく、特に1~20倍であることが好ましい。更に好ましくは1.5~9倍である。また定形粒子による重ね打ち処理を行う際には処理時間、処理粒子の衝突力の少なくとも一つを不定形ブラストのものよりも小さくすることも好ましい。また不定形粒子と定形粒子を同時に用いて行うブラスト処理法も可能である。不定形粒子としては、任意の砥粒を使用することができる。尚、これらの際のピッチ及び粗さは前述の限りではない。

本発明に係る負荷電性磁性トナーにおいては、体積平均粒径が4~7 μm の範囲内で個数分布の変動係数Aが20~35（好ましくは21~34）であることが一つの特徴である。前述した様に、本発明に

1 3

即ち第3図に示すように、断面曲線から基準長さLだけ抜き取った部分の平均線に平行な直線であり、高い方から3番目の山頂を通るものと、深い方から3番目の谷底を通るものの、2直線の間隔をマイクロメータ(μm)で表わしたもので、基準長さL=0.25mmとする。又ピッチPは凸部が両側の凹部に対して0.1 μm 以上の高さのものを、一つの山として数え基準長さ0.25mmの中にある山の数により、下記のように求めたものである。

$$[250(\mu)] / [250(\mu) \text{ に含まれる山の数 } (\mu)]$$

スリーブ表面の凹凸のピッチPは、2~100 μm が好ましく、Pが2 μm 未満であると、磁性トナー中の成分によるスリーブ汚染が増す傾向にあり、逆にPが100 μm を超える場合であると、スリーブ上のトナーコート均一性が低下する傾向にある。またスリーブ表面の凹凸の表面粗さdは0.1~5 μm が好ましく、dが5 μm を超える場合は、スリーブと潜像保持体との間に交番電圧を印加してスリーブ側から潜像面へ磁性トナーを飛翔させて現像を行う方式にあっては、凹凸部分に電

1 2

係る負荷電性磁性トナーに最も好ましいスリーブ（以下、本スリーブ2-1と称す）は、複数の球状痕跡窪みによる特定の凹凸の表面を有しているが、磁性トナーをスリーブ上に均一にコートさせる性能としては、不定形粒子によるサンドブラスト処理による凹凸表面を有するスリーブ（以下、比較スリーブ2-2と称す）と比較すれば、特定環境下で若干劣る実験結果が得られた。それは、体積平均粒径が12 μm 以上の負荷電性磁性トナーを温度15℃以下、湿度10%以下の特定の環境下で、本スリーブ2-1と比較スリーブ2-2を各々有する現像装置に適用して空回転を行うと、スリーブ上の単位面積当たりのトナー層の重量M/Sが、本スリーブ2-1では1.6~2.5mg/cm²で、比較スリーブ2-2では0.6~2.0mg/cm²であり、スリーブ2-1の方がトナーコートが厚く、更に空回転を長時間続けると、スリーブ2-1では、第2図に示す様な、トナーコートムラが発生する場合がある事が確認された。

ところが、本発明者の検討によれば、理由は必

1 4

ずしも明確ではないが、本発明の粒度分布をもつ負荷電性磁性トナーを用いて、同様の実験を行ったところ、本スリーブ2-1の場合でもスリーブ上のM/Sが0.4～2.0mg/cm²で、トナーコート厚が低く押えられることが判明し、その結果更に、空回転を長時間続けたが、スリーブコートムラが発生せず、トナーコート厚の低減が長期にわたるトナーコートの均一化に極めて効果のある事実を知見した。

しかしながら、体積平均径が4～7μmの範囲で個数分布の変動係数が20～35である負荷電性磁性トナーでもスリーブの周速を速くし、(220mm/sec以上)低湿下で空回転時間を長くすると、スリーブ上に磁性トナーの凝集体を生じ、スリーブコートムラを発生するトナーがあることが知見された。またスリーブ周速が速くなればなるほど磁性トナー凝集体の発生までの時間が短くなることも知見された。この磁性トナーのスリーブコートムラ発生前の磁性トナーの電荷量は空回転時間とともに大きくなり、スリーブコートムラの発生

しない磁性トナーに比べかなり大きくなった。またこれらの磁性トナーを、鉄粉キャリアと混合させて電荷量測定したところ前者のものは後者より大きな値を示した。

このように摩擦帯電量が大きくなる磁性トナーを、高速機に適用すると、低湿下に於いて前述した理由によりスリーブコートムラを発生することが知見された。

体積平均粒径が4～7μmの範囲内で個数分布の変動係数Aが20未満の磁性トナーを得ることは難しく、生産上に多くの問題がある。また35を越えると粒度分布が広がる為、トナー粒子の帯電性が不均一になり、濃度低下を引き起こしやすくなり、またスリーブ上の穂立ち状態が乱れガサツキや解像度の低下を生じる。

個数分布の変動係数Aは分級工程で調整できるが20～35の範囲内では、磁性トナーの鉄粉キャリアに対する帯電量が一般式(1)で $-0.1A-2 \geq -Q \geq -0.1A-20$ (好ましくは、 $-0.1A-3 \geq -Q \geq -0.1A-19$ 、更に好ましくは、 -0.1

15

$A-4 \geq -Q \geq -0.1A-18$)の範囲内にあれば均一にスリーブコートができ、良好な画像を与える。

$-Q < -0.1A-20$ の場合にはつまり、帯電量が大きい場合でスリーブ上でも低湿下に於いてスリーブが高速回転(周速で220mm/sec以上)の場合には、帯電過剰となり、スリーブコートムラを発生しやすくなる。

一方 $-Q > -0.1A-2$ の場合には、つまり帯電量が小さい場合で、十分な現像性が得られず濃度が低く、良好な画像が得られない。帯電量は荷電制御剤、磁性体の選択や使用量により、コントロールすることが可能である。

また本発明の粒度分布と帯電量をもつ磁性トナーは、現像スリーブ上の穂立ち状態が乱れもなく細く、短く、均一な状態にあるので細線再現性、解像度に優れたカブリのない鮮明な画像を与える。

さらに本発明の磁性トナーは転写材へのり方も均一であるので階調性に優れ、消費量を少なく

16

しながらも高画像濃度を与えることができるものである。

ところで磁性トナーを製造する際に、ピン、ディスク、ローターとライナー等を用いる機械式粉碎機を用いて粉碎したり、ジェットミルで空気を下げ穏やかに粉碎すると帯電量の大きくなる磁性トナーになる傾向にあり、スリーブコートが不均一になる場合がある。従って磁性トナーを製造する際には適度な空気圧でジェットミル粉碎することが重要である。また磁性トナーに用いられる前述した様な滑らかな現像スリーブは摩擦帯電付与能力が優れているので磁性トナーを摩擦帯電を有効に発揮でき、スリーブ上の磁性トナーの帯電量が安定している為、常に高画像濃度、高画質を維持することができる。

また分級工程に於いて、超微粉や粗粉を効率よく除き厳密な分級を行い本発明の特徴とする粒度分布をもつ磁性トナーを得る為には、微粉碎物に於いて、これらの粒子をできるだけ少なくする必要がある。これは、小さな粗粉物から微粉碎する

17

18

ことにより可能であるので、粗砕物は2mm以下、好ましくは1mm以下、更に好ましくは0.5mm以下にすることが望ましい。

また、中粉碎工程を導入し、10μ～100μ程度のものを微粉碎することも望ましい製造方法の一つである。

従来、第4図において、静電潜像をトナー像に現像したのち転写装置22で、トナー像に密着させた転写材24の背面にトナーとは逆極性の電荷を与え静電的引力による分離方法によって該トナー像を転写材24に転写する。転写工程を終えた直後に分離装置23で転写材24の背面にACコロナ等を与え該転写材24の除電を行って像担持体21から分離する画像形成方法に於いてトナー粒径を小さくすると、像担持体と転写材の密着が強くなり分離工程における再転写に不利であった。しかしながら本発明の磁性トナーは現像工程に於いて帯電量が適度にコントロールされている為、上述の画像形成方法に好ましく用いられる。

すなわち、磁性トナーの帯電量が小さな場合に

は、転写材への密着が悪く分離の際に潜像担持体への再転写が生じ、画像が白めけする等の欠陥を引き起こす。一方、帯電量が大きな場合には、転写材への転写ムラ及び転写不良を引き起こし分離の際に再転写を生じることがある。

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

すなわち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて約1% NaCl水溶液を調製する。例えばISOTON®-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、さらに測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散

器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アバチャーとして100μアバチャーを用いて、個数を基準として2～40μの粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係るところの値を求めた。

本発明の磁性トナーに使用される結着樹脂としては、オイル塗布する装置を有する加熱加圧ローラ定着装置を使用する場合には、下記トナー用結着樹脂の使用が可能である。

例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケ

トン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

オイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式においては、トナー像支持体部材上のトナー像の一部がローラに転移するいわゆるオフセット現象、およびトナー像支持体部材に対するトナーの密着性が重要な問題である。より少ない熱エネルギーで定着するトナーは、通常保存中もしくは現像器中でブロッキングもしくはケーキングしやすい性質があるので、同時にこれらの問題も考慮しなければならない。これらの現象にはトナー中の結

着樹脂の物性が最も大きく関与している。

それゆえ、本発明においてオイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式を用いる時には、結着樹脂の選択がより重要である。好ましい結着物質としては、架橋されたスチレン系共重合体もしくは架橋されたポリエステルがある。

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルな

どのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

ここで架橋剤としては主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

2 3

また、加圧定着方式を用いる場合には、圧力定着トナー用結着樹脂の使用が可能であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、線状飽和ポリエステル、パラフィンなどがある。

また、本発明中の磁性トナーには荷電量をコントロールする為、荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、またはトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとすることが可能である。

本発明に用いる負荷電性制御剤としては公知のものが使用でき、例えばカルボン酸誘導体及びこの金属塩、アルコキシレート、有機金属錯体、キレート化合物等を単独あるいは2種以上組み合わせ

2 4

て用いる事ができる。これらの中でも、アセチルアセトン金属錯体、サリチル酸金属錯体、ナフトエ酸金属錯体、モノアゾ金属錯体が特に好ましく用いられる。

上述した荷電制御剤は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、4 μm 以下（更には3 μm 以下）が好ましい。

トナーに内添する際、このような荷電制御剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1～20重量部（更には0.2～10重量部）用いることが好ましい。

本発明に係る磁性トナーは、必要に応じて種々の添加剤を内添あるいは外添混合してもよい。着色剤としては従来より知られている染料、顔料が使用可能であり、通常、結着樹脂100重量部に対して0.5～20重量部使用しても良い。他の添加剤としては、例えばステアリン酸亜鉛の如き滑剤；酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤；例えばカーボンブラック、酸化スズ等の導電性付与剤が

ある。

また、熱ロール定着時の離型性を良くする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質を結着樹脂を基準にして0.5～5 wt%程度磁性トナーに加えることも本発明の好ましい形態の1つである。

さらに本発明に係る磁性トナーは、着色剤の役割を兼ねても良いが、磁性材料を含有している。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、γ-酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金およびその混合物等が挙げられる。

これらの強磁性体は平均粒径が0.1～1 μm、

好ましくは0.1～0.5 μm 更に好ましくは0.1～0.3 μm 程度のものが望ましく、磁性トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し50～200重量部、好ましくは樹脂成分100重量部に対し60～150重量部である。

本発明に係る静電荷像現像用磁性トナーを作製するには磁性粉及びビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び厳密な分級をおこなって本発明に係るところの磁性トナーを得ることが出来る。

また、本発明に係る磁性トナーは、酸化物微粉を、外添混合することの特徴とする。

本発明の特徴とする磁性トナーにおいては、流動性が劣る場合が多く、現像器によっては摩擦帯

27

電能力を十分に発揮することができなくなる恐れがある。

本発明に係る磁性トナーに酸化物微粉末を外添混合することにより、流動性を向上させ、摩擦帯電付与部材との接触機会を増加させ、より多くの磁性トナーの摩擦帯電能力を有効に働かせ、いかなる現像器に於いても良好な現像性を示すことができる。更に、これらの微粉末は、磁性トナーの帯電量を安定化させる働きもある。

さらに本発明の特徴とするような粒度分布を有する磁性トナーでは、比表面積が従来のトナーより大きくなる。摩擦帯電のために磁性トナー粒子と、内部に磁界発生手段を有した円筒状の導電性スリーブ表面と接触せしめた場合、従来の磁性トナーよりトナー粒子表面とスリーブとの接触回数は増大し、トナー粒子の摩擦が発生しやすくなる。本発明に係る磁性トナーと、酸化物微粉末を組み合せるとトナー粒子とスリーブ表面の間に酸化物微粉末が介在することで摩擦は著しく軽減される。これによって、磁性トナーの長寿命化がは

28

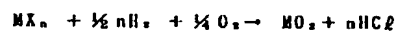
かれると共に、安定した帯電性も維持することができ、長期の使用にもより優れた磁性トナーとすることが可能である。

これらの酸化物としては、例えば以下のようなものが好ましく用いられる。

SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 およびこれらの複合化合物等であり、これらは単独あるいは混合して用いられる。

酸化物微粉末としては、乾式法および湿式法で製造した酸化物微粉末をいずれも使用できるが、耐フィルミング性、耐久性の点からは乾式法による酸化物微粉末を用いることが好ましい。

ここで言う乾式法とは、ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成する酸化物微粉末の製造法である。例えばハロゲン化合物ガスの酸素水素中における熱分解酸化反応を利用する方法で、基礎となる反応式は次の様なものである。



この式に於いて、例えばMは金属、半金属元素、Xはハロゲン元素、nは整数を表わす反応

29

30

式である。具体的には $AlCl_3$ 、 $TiCl_3$ 、 $GeCl_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $POCl_3$ 、 BBr_3 を用いればそれぞれ Al_2O_3 、 TiO_2 、 GeO_2 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 B_2O_3 が得られる。

この時、ハロゲン化合物を混合して用いれば複合物が得られる。

他には、熱CVD、プラズマCVDなどの製造法を応用して、乾式による微粉末を得ることができる。中でも SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 などが好ましく用いられる。

一方、本発明に用いられる酸化物微粉末を湿式法で製造する方法は、従来公知である種々の方法が適用できる。たとえば、ケイ酸ナトリウムの酸による分解、一般反応式で下記に示す。



その他、ケイ酸ナトリウムのアンモニウム塩類またはアルカリ塩類による分解、ケイ酸ナトリウムよりアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成せしめた後、酸で分解しケイ酸とする方法、ケイ酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂によりケイ酸とする方法、天然ケイ酸またはケイ酸塩を利用する方法な

どがある。

ここでいう微粉末には、無水二酸化ケイ素（シリカ）、その他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などのケイ酸塩をいずれも適用できる。

その他には、金属アルコキシドの加水分解による方法がある。この一般反応式を下記に示す。



この式に於いて、例えばMは金属、半金属元素、Rはアルキル基、nは整数を表わす反応式である。またこの時、2種以上の金属アルコキシドを用いれば複合物が得られる。

上記酸化物微粉末のうちで、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30 m^2/g$ 以上（特に $50 \sim 400 m^2/g$ ）の範囲内のものが良好な結果を与える。磁性トナー100重量部に対して酸化物微粉末0.1～8重量部、好ましくは0.2～5重量部使用するのが良い。

また、本発明に用いられる酸化物微粉末は、必

3 1

要に応じてシランカップリング剤、疎水化、帯電安定化などの目的でシリコンオイル、シリコンワニス、有機ケイ素化合物または官能基を有するこれらの物質などの処理剤で処理されていても良く、シリカ微粉末と反応あるいは物理吸着する上記処理剤で処理される。そのような処理剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アシルジメチルクロルシラン、アシルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、ア

3 2

ミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメチルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル- γ -プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル- γ -プロピルベンジルアミン、トリメトキシシリル- γ -プロピルピペリジン、トリメトキシシリル- γ -プロピルモルホリン、トリメトキシシリル- γ -プロピルイミダゾール、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、および1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメ

チルポリシロキサン等がある。

またシリコンオイルとしては、一般に次の式により示されるものである。



好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ5～5000センチストークスのものが用いられ、例えばメチルシリコンオイル、ジメチルシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル、クロルフェニルメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、脂肪酸変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、ポリオキシアルキレン変性シリコンオイルなどが好ましい。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

以上の様な処理に於いては単一の処理あるいは種々の処理を併用してもよい。

これら処理された酸化物微粉末の適用量は、負荷電性磁性トナー100重量部に対して、0.1～

8重量部のときに効果を発揮し、特に好ましくは0.1～5重量部添加した時に優れた安定性を有する負の荷電性を示す。添加形態については好ましい態様を述べれば、負荷電性磁性トナー100重量部に対して、0.1～3重量部の処理された酸化物微粉末がトナー粒子表面に付着している状態にあるのが良い。なお、前述した未処理の酸化物微粉末も、これと同様の適用量で用いることができる。この場合にも、磁性トナーの荷電量が前述の一般式(1)の範囲内にある時に良好な結果が得られる。

また、本発明に係る負荷電性磁性トナーにおいて、他の金属酸化物の微粉末、フッ素含有重合体の微粉末、その他の樹脂微粉末を内添あるいは外添混合しても良い。フッ素含有重合体微粉末としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等およびテトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共重合体の微粉末等があるが、特に、ポリビニリデンフルオライド微粉末が流動性および研磨性の点で好まし

3 5

い。トナーに対する添加量は0.01～2.0 wt%、特に0.02～1.0 wt%が好ましい。

金属酸化物微粉末としては、例えば酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、微粉末等があるがトナーに対する添加量は、0.01～10 wt%特に0.1～7 wt%が好ましい。

特に、前述酸化物微粉末と上記微粉末と組み合わせ外添混合した磁性トナーにおいては、理由は明確ではないが、トナーに付着した酸化物微粉末の存在状態を安定化せしめ、例えば、付着した酸化物微粉末がトナーから遊離して、トナー摩耗やスリーブ汚損への効果が減少するようなことがなくなり、かつ、帯電安定性をさらに増大することが可能である。

本発明において現像工程を実施するために用いることができる具体的な装置の一例を第5図に示すが、これは本発明をなんら限定するものではない。

第5図の現像装置において、例えば本発明に係るトナー担持体たる非磁性スリーブ2-1として直

3 6

径50mmのスチレンスリーブ(SUS 304)を用い、スリーブ内のマグネット4の磁極 $N_1=850$ Gauss, $N_2=500$ Gauss, $S_1=650$ Gauss, $S_2=500$ Gaussとし、ブレード1aには磁性体である鉄を用い、ブレード1aとスリーブ2-1の間隙は250 μ 、トナー10は本発明に係る磁性トナー、バイアス電源11としてはACにDCを重ねさせたものを用い、 $V_p=1200$ V, $f=800$ (Hz), DC=+100 Wとした装置が挙げられる。またスリーブ2と潜像保持体9との最短距離を300 μ と設定したものを挙げることができる。

本発明において担持体上の単位面積当りのトナー層の重量はいわゆる吸引式ファラデーケージ法を使用して求めた。この吸引式ファラデーケージ法は、その外筒をトナー担持体に押しつけて担持体上の一定面積上のすべてのトナーを吸引し、内筒のフィルターに採集してフィルターの重量増加分よりトナー担持体上の単位面積当りのトナー層の重量を計算することができる。それと同時に外部から静電的にシールドされた内筒に蓄積され

3 7

3 8

た電荷量を測定することによってトナー担持体上の単位面積当りの電荷量を求めることができる方法でもある。

また本発明における磁性トナーの電荷量の測定法を図面を用いて詳述する。

第6図は磁性トナーの電荷量を測定する装置の説明図である。先ず底に400メッシュのスクリーン33のある金属製の測定容器32に電荷量を測定しようとする磁性トナーと鉄粉キャリア(200～300メッシュ)の重量比1:9の混合物を約1gを入れ金属製のフタ34をする。このとき測定容器32全体の重量を秤り $W_1(g)$ とする。次に吸引機31(測定容器32と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口37から吸引し風量調節弁36を調整して真空計の圧力を250mmHgとする。この状態で充分(約1分間)吸引を行ないトナーを吸引除去する。このとき電位計39の電位をV(ボルト)とする。ここで38はコンデンサーであり容量をC(μF)とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤り $W_2(g)$ とする。この磁性トナーの電荷量は

下式の如く計算される。

$$\text{電荷量}(\mu c/g) = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

但し、測定条件は23℃、60%RHとする。また測定に用いるキャリア(鉄粉)は200～300メッシュのものであるが、誤差をなくするためにキャリアは上記吸引装置で充分吸引し、400メッシュのスクリーンを通過するものは除去してから磁性トナーと混合する。

混合時間は約30秒である。

【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これは、本発明をなんら限定するものではない。尚、以下の配合における部数はすべて重量部である。

実施例1

電子写真複写機NP-6550(キヤノン社製、静電分離方式、スリーブ周速429mm/sec)に設置可能な内部に磁石を有する円筒状のスチレンスリーブ(SUS 304)の表面を、定形粒子として80%以上の

3 9

直径が53～62 μm のガラスビーズを用い、吹きつけノズル径7 ϕ 距離100mm、エア圧4kg/cm²、2分間の条件で、ブラスト処理を行い、複数の球状痕跡跡の直径Rが53～62 μm である凹凸を形成させた。このスリーブ表面の凹凸のピッチPは33 μm であり表面粗さdは2.0 μm であった。この表面処理したスリーブを、複写機NP-6550に設置した。

一方、磁性トナーとしては、下記のものを使用した。

スチレン-ブチルアクリレート ブチルマレート-ジビニルベンゼン 共重合体(モノマー重合重量比 72.0/24.0/3.0/1.0 R# 35万)	100部
磁性酸化鉄(平均粒径0.18 μm)	100部
モノアゾクロム錯体	1部
低分子量エチレン-プロピレン共重合体	4部

上記材料をブレンダーでよく混合した後、150℃に設定した2軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルにて1mm以下に粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉

4 0

砕機を用いて6kg/cm²の空気圧で微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を作製した。さらに、得られた分級粉をコアング効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に分級除去して体積平均粒径6.6 μm の磁性トナーAを得た。

この磁性トナーAの個数分布の変動係数は28.1であった。変動係数とは、平均値からのばらつき具合を示した値であり、本発明の磁性トナーの特徴とするところであるので、分級条件等を調節しより厳密に分級することで、所望とするところの粒度分布を有する磁性トナーを得ることができた。変動係数はばらつきを示す尺度で、小さければシャープ、大きければブロードという意味ではあるが、粒径に応じたばらつき具合までも含む尺度である。従って単に微粉、粗粉を分級除去すればよいというものではなく、微粉碎品の粒度分布を求め、そのピーク値、超微粉～微粉、ピーク値～粗粉の含有量を参考にし、分級条件(エルボ

ジェットではエッジ距離、差圧等の設定)を調整し、慎重に分級することにより本発明のトナーが得られた。

得られた磁性トナーは前述の如く、100 μmのパーチャータを具備するコールターカウンターTA-II型を用いて測定した粒度分布のデータ及び鉄粉に対する摩擦帯電量を第1表に示す。

得られた黒色微粉体の磁性トナー100部に疎水性乾式シリカ(BET比表面積300m²/g)0.7部を加え、ヘンシェルミキサーで混合した。

前述したスリーブを設置した電子写真複写機NP-6550にトナーAを投入し画出し試験を15℃、10%RHの環境下で実施した。画出し試験を5000回連続して行った結果を第2表に示す。第2表から明らかなように、初期において、スリーブ上の単位面積当りのトナー層の重量M/Sが、1.15mg/cm²で速度の値を示すとともに、5000枚の耐久後に於いてもM/S = 1.21mg/cm²と安定しており、スリーブ上のトナーコートも極めて均一であった。また5000枚耐久後のスリーブ表面をエ

アー清掃後走査型電子顕微鏡により観察したが、表面の凹凸にトナーの成分は付着しておらず、スリーブ汚染が実質的に全く起こっていなかった。初期画像及び5000枚耐久画像とも、画像濃度が高く、カブリがなく、鮮明で、解像度、細線再現性、網点再現性、階調性に特に優れた高精細な画質のものであった。

また32.5℃、85%RHの環境下での耐久試験に於いても同様に良好な結果が得られた。

実施例2

実施例1で得られた粉砕品から分級条件をコントロールして、磁性トナーBを作製し、その粒度分布を第1表に示す。

磁性トナーBに更にチタン酸ストロンチウム2.0部を加える他は実施例1と同様な外添をした。

第2表に実施例1と同様の評価を行った結果を示すが、実施例1と同様に良好な画像が得られた。

実施例3

4 3

架橋ポリエステル樹脂 (M _w 6万)	100部
磁性酸化鉄 (平均粒径0.22μm)	100部
3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム錯体	2部
低分子量エチレン-プロピレン共重合体	3部

上記材料を用い実施例1と同様にして第1表に示す様に異なる粒度分布を有する磁性トナーCを調製した。磁性トナーC100部に疎水性乾式シリカ(BET 300m²/g) 0.8部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して、実施例1と同様な評価を行った。その結果は、第2表に示す通り、初期画像及び5000枚耐久後画像とも、画像濃度が高く、カブリもなく、鮮明で、細線がつぶれたり、とぎれることもなく高画質なものが得られ、スリーブ汚染も、スリーブのトナーコートムラも認められなかった。

実施例4

スチレン-ブチルアクリレート- ブチルマレート-ジビニル ベンゼン共重合体 (モノマー重合重量比72.0/24.0/3.0/1.0 M _w 35万)	100部
---	------

4 5

4 4

磁性酸化鉄 (平均粒径0.22μm)	100部
モノアゾクロム錯体	0.5部
低分子量エチレン-プロピレン共重合体	3部

上記材料を用い実施例1と同様にして第1表に示す様な粒度分布を有する磁性トナーDを調製した。

尚、中粉碎工程を導入し、約50μmに中粉碎をしたのち微粉碎を行った。

この磁性トナー100部に疎水性乾式シリカ(BET 200m²/g) 0.9部加えヘンシェルミキサーで混合して実施例1と同様な評価を行った。

その結果は、第2表から明らかな様に良好なもので、原稿を忠実に再現した画像であった。

実施例5

スチレン-ブチルアクリレート- ジビニルベンゼン共重合体 (モノマー重合重量比75/24.5/0.5 M _w 30万)	100部
磁性酸化鉄 (平均粒径0.18μm)	100部
モノアゾクロム錯体	2部
低分子量エチレン-プロピレン共重合体	3部

上記材料を用い実施例1と同様に第1表に

4 6

示す様な粒度分布を有する磁性トナーEを調製した。

この磁性トナー100部に疎水性乾式シリカ(BET 200m²/g) 0.8部とチタン酸ストロンチウム3.0部をヘンシェルミキサーで混合して、実施例1と同様な評価を行った。

その結果を第2表に示すが、非常に画像品質の高い画像が得られた。

実施例6

スチレン-ブチルアクリレート -ジビニルベンゼン共重合体 (モノマー重合重量比75/24.5/0.5 固≒30万)	100部
磁性酸化鉄(平均粒径0.18μm)	100部
3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛錯体	2部
低分子量エチレン-プロピレン共重合体	3部

上記材料を用い実施例1と同様にして第1表に示す様な粒度分布を有する磁性トナーFを調製した。

この磁性トナー100部に疎水性乾式シリカ(BET 200m²/g) 0.8部を加えヘンシェルミキサーで充分混合して実施例1と同様な評価を行った。

その結果を第2表に示すが、画質の優れた画像が得られた。

実施例7

スチレン-ブチルアクリレート -ジビニルベンゼン共重合体 (モノマー重合重量比75/24.5/0.5 固≒30万)	100部
磁性酸化鉄(平均粒径0.18μm)	120部
3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛錯体	2部
低分子量エチレン-プロピレン共重合体	3部

上記材料を用い実施例1と同様にして第1表に示す様な異なる粒度分布を有する磁性トナーGを調製した。

この磁性トナー100部に疎水性シリカ(BET 300 m²/g) 1.0部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して実施例1と同様な評価を行った。

その結果を第2表に示すが、この表からも明らかな様に高画質の画像を良好な状態で得られた。

実施例8

実施例7で得られた粉砕品から第1表に示す粒度分布を有する磁性トナーHを調製した。

この磁性トナーの実施例1と同様の評価結果を

4 7

第2表に示す。

実施例9

実施例1で使用したガラスビーズの代わりに、不定形粒子である#400のカーボンランダムを用いた以外は実施例1と同様にして、スリーブの表面処理を行った。実施例1で使用したスリーブの代わりに上述のスリーブとトナーAを用いる以外は、実施例1と同様な評価を行った。その結果を第2表に示す。

初期画像は、カブリのない鮮明な画像が得られたが、5000枚の画出し後の画像では若干の画像濃度の低下が認められた。また、耐久後のスリーブをエアークリーンして、走査型電子顕微鏡で観察したところスリーブ表面にはトナー成分の付着物が見られ、スリーブが汚染していることが判明した。

実施例10

実施例9と同様にして得られたスリーブ表面を定形粒子として80%以上の直径が150~180μmのガラスビーズを用い、吹きつけ時間を1分間とす

4 8

る他は、実施例1と同様にしてブラスト処理をしたスリーブとトナーAを用いる以外は、実施例1と同様な評価を行った。その結果を第2表に示す。

第2表からも明らかな様に、実施例1とほぼ同様の良好な画像が得られた。

実施例11

実施例1において、スリーブ表面を定形粒子によるブラスト処理をせずに、研磨剤として、酸化セリウムの微粉末を用いてスリーブ表面を清掃し、平滑な鏡面状態に仕上げた。このスリーブを実施例1で使用したスリーブの代わりに用い、そしてトナーAを用いる以外は実施例1と同様にして評価を行った。その結果を第2表に示す。

画像は高濃度で、カブリのない鮮明な画像が得られたが、実施例1に比較すると階調性の点でやや劣っていた。

比較例1

実施例1と同様にして第1表に示す如き、体積平均粒径と粒度分布を有する磁性トナーIを調製

4 9

5 0

した。

実施例 1 と同様の外添をした磁性トナー I を、実施例 1 と同様な評価を行った。その結果を第 2 表に示す。

この評価でトナー I を使用した場合、初期及び 5000 枚耐久後の画像とも、画像濃度が低く、カブリが目立ち満足出来るものではなかった。

比較例 2

実施例 3 で得られた粗砕物を、ローターとライナーを用いた機械式粉砕機で微粉砕し、実施例 1 と同様の方法で分級して第 1 表に示すような磁性トナー J を得た。

実施例 3 と同様の外添をして、実施例 1 と同様の評価試験を行った結果を第 2 表に示す。初期は良好な画像が得られたが、耐久中スリーブ上にコートムラが発生し、画像欠陥が生じてしまった。

比較例 3

スチレン-ブチルアクリレート
-ブチルマレート-ジビニル
ベンゼン共重合体 (モノマー 100部

重合重量比 72.0/24.0/3.0/1.0 分子量 35万)

磁性酸化鉄 (平均粒径 0.18 μ m) 90部

3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム錯体 3部

低分子量エチレン-プロピレン共重合体 3部

上記材料を用い実施例 1 と同様にして得られた粗砕物を、ジェット気流を用いた微粉砕機を用い 3 kg/cm² の空気圧で微粉砕を 3 回繰り返し、実施例 1 と同様な方法で分級して第 1 表に示すような磁性トナー K を得た。

実施例 1 と同様の外添をして実施例 1 と同様の評価試験を行った結果を第 2 表に示す。

初期は良好な画像であったが、耐久中にスリーブコートムラが発生し、画像欠陥が生じた。

比較例 4

スチレン-ブチルアクリレート 100部

-ジビニルベンゼン共重合体
(モノマー重合重量比 75/24.5/0.5 分子量 30万)

磁性酸化鉄 (平均粒径 0.18 μ m) 120部

3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛錯体 1部

低分子量エチレン-プロピレン共重合体 3部

上記材料を用い実施例 1 と同様にして第 1 表に

5 1

示す様な磁性トナー L を調製した。

この磁性トナーを実施例 1 と同様の外添をして実施例 1 と同様の評価を行った結果を第 2 表に示す。

その結果、画像濃度が低く、カブリがやや多かったが解像度、細線再現性は優れていた。

なお、以上の磁性トナー A ~ L の各々の変動係数 A と摩擦帯電量 Q の値をプロットしたものを第 7 図に示した。

(以下余白)

5 2

第 1 表

ト ナ ー	トナーの粒度分布				トナーの 帯電量 μ C/g
	体積 平均径	個数 平均径	標準 偏差	変動 係数	
A	6.57	5.49	1.54	28.1	-13.8
B	6.53	5.20	1.70	32.7	-14.6
C	5.47	4.57	1.25	27.4	-20.3
D	5.33	4.35	1.16	29.0	-17.2
E	5.37	4.63	1.26	25.0	-10.5
F	6.47	5.21	1.65	31.7	-8.1
G	4.49	3.78	0.98	25.8	-7.9
H	4.39	3.91	0.80	23.0	-7.0
I	6.21	4.89	1.84	37.6	-14.7
J	5.35	4.51	1.23	27.2	-23.9
K	5.40	4.43	1.21	27.3	-25.8
L	6.07	5.16	1.37	26.6	-3.8

5 3

5 4

第 2 表

	トナー	初 期		5000枚時		スリープ コート ムラ	再転写
		画 像 濃 度	M/S mg/cm ²	画 像 濃 度	M/S mg/cm ²		
実施例 1	A	1.35	1.15	1.37	1.21	○	○
2	B	1.36	1.23	1.39	1.25	○	○
3	C	1.33	1.19	1.42	1.51	○	○
4	D	1.40	1.42	1.40	1.39	○	○
5	E	1.30	1.20	1.33	1.22	○	○
6	F	1.30	1.07	1.30	1.13	○	○
7	G	1.34	1.08	1.35	1.16	○	○
8	H	1.37	1.31	1.38	1.25	○	○
9	A	1.34	1.17	1.30	1.04	○	○
10	A	1.38	1.27	1.40	1.30	○	○
11	A	1.36	1.49	1.42	1.65	△	○
比較例 1	I	1.15	1.20	1.05	0.97	○	○
2	J	1.42	1.59	—	—	×	×
3	K	1.40	1.55	—	—	×	×
4	L	0.81	0.87	1.01	0.96	○	×

スリープコートムラ

○ ムラ発生せず
△ 画像上に現われないムラ
× 画像上に現われるムラ

再転写

○ 良 好
× 発 生

【発明の効果】

本発明は特定の粒度分布、摩擦帯電量を有する磁性トナーである為、次のような優れた効果を発揮するものである。

- (1) 低湿下に於いても、どのような現像スリーブを用いても均一にスリーブコートできる磁性トナーである。
- (2) 高速回転をする現像装置に於いても均一にスリーブコートする磁性トナーである。
- (3) 画像濃度が高く、細線再現性、解像度、階調性に優れ、カブリがなく鮮明な画像を長期にわたって与える磁性トナーである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、磁性ブレードを使用した現像装置の断面図を示し、第2図は、トナーコートムラを生ずる原因説明図を示し、第3図は、表面粗さとピッチの定義説明図を示し、第4図は、転写、分離装置の概略的説明図を示し、第5図は、現像装置の概略的説明図を示し、第6図は、磁性トナーの摩擦帯電量測定装置の概略的説明図を示し、

5 5

5 6

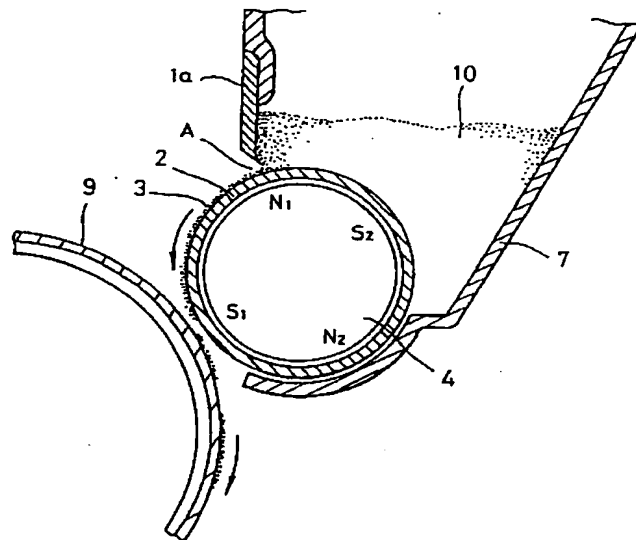
第7図は、磁性トナーにおける個数分布の変動係数と摩擦帯電量(μc/g)の値をプロットしたグラフを示す図である。

- | | |
|------------|------------|
| 1a…磁性ブレード、 | 2…スリーブ、 |
| 3…塗布磁性トナー、 | 4…固定磁石ローラ、 |
| 7…現像容器、 | 9…感光ドラム、 |
| 10…磁性トナー、 | 11…交番電圧電源、 |
| 22…転写装置、 | 23…分離装置、 |
| 24…転写材、 | 32…測定容器、 |
| 33…スクリーン、 | 39…電位計。 |

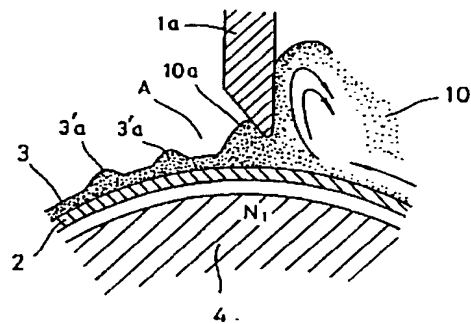
出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田 善 雄
" 渡 辺 敬 介

5 7

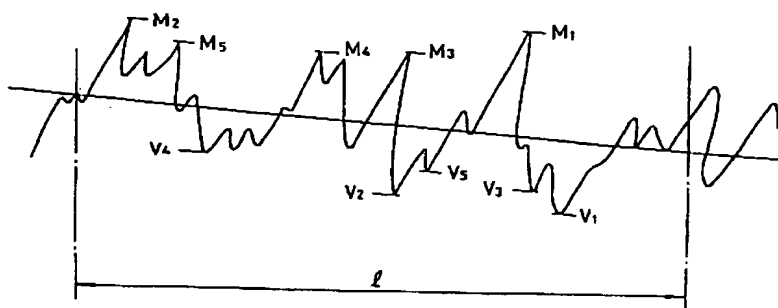
第 1 図



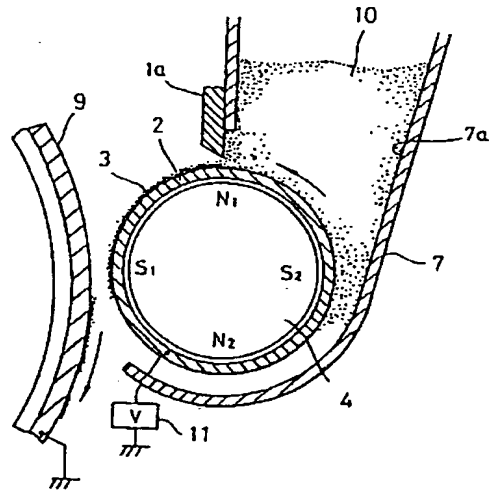
第 2 図



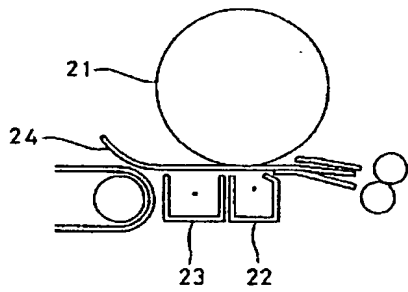
第 3 図



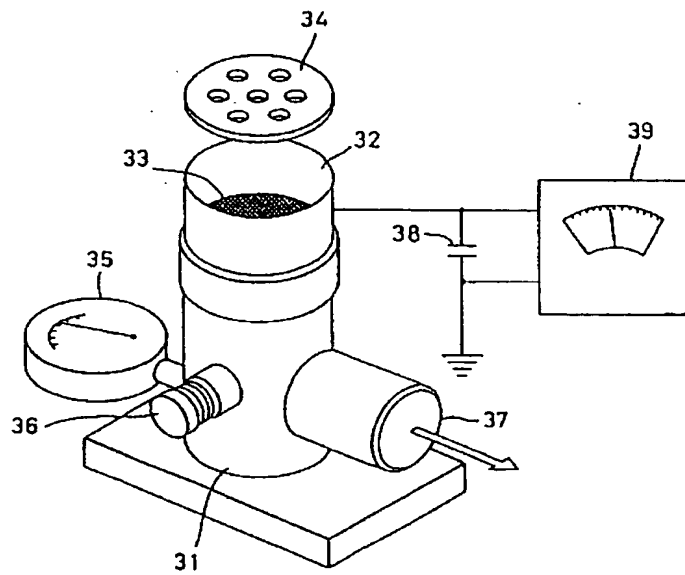
第 5 図



第 4 図



第 6 図



第7図

